



TITLE:

ガソリン合成試験第一回報告

AUTHOR(S):

兒玉, 信次郎; 常岡, 俊三; 藤田, 環

CITATION:

兒玉, 信次郎 ...[et al]. ガソリン合成試験第一回報告. 化学研究所講演集 1938, 8: 11-23

ISSUE DATE:

1938-07

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73640>

RIGHT:

ガソリン合成試験第一回報告

兒 玉 信 次 郎
常 岡 俊 三
藤 田 環

緒 言

F. Fischer 及 H. Tropsch 兩氏が一酸化炭素と水素とより液狀炭化水素の合成の可能なる事を發見しこれを雑誌に發表したのは 1926 年の事である。當喜多研究室に於ては翌 1927 年直ちに同様の研究を開始し、爾來今日に到る迄中絶すること無くその研究を續行し來つたのであつて、數年前には既に Fischer 研究室の成績を凌駕する如き優秀な觸媒の製造に成功した。然し乍ら當時我々に支給された研究費が甚だ僅少であつたが爲本法の中間工業試験を実施する事が出來ず、遂に Fischer 氏等をしてこれが工業化に名を成さしめたことは甚だ遺憾に堪へない。

本昭和 12 年度に至り我が化學研究所喜多研究室は國庫より中間工業試験費の支給を受け、又民間よりの寄附金あり、更に現在運轉休止中の京都帝國大學構内ガス發生所設備一切を借り受けることとなり、昭和 12 年 4 月頃より合成石油試験工場の建設に關し準備を開始した。

先づ第 1 期試験として 1 時間處理ガス量 100 l の小規模鐵製裝置を工學部工業化學教室内に設け、これにより種々の試験を行つた結果、甚だ優秀なる成績を收め得た。よつてこの第 1 期試験の成績を基礎として第 2 期試験即ち 1 時間處理ガス量 10 m³ の合成裝置の設計製作に着手し去る 11 月末裝置の方の製作は完了した。目下新築落成せる合成工場にてこれ等の裝置の組立並に配管の工事中であつて、來る 12 月 25 日頃には愈々第 1 回の試運轉を行ひ得る見込である。本報に於ては取敢へず第 1 期試験の結果に就て簡単に報告する。

實 驗 之 部

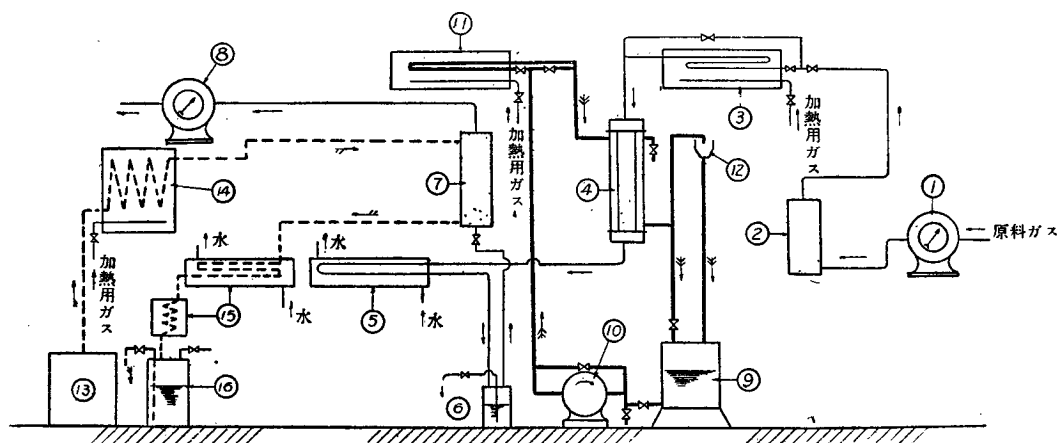
從來の實驗と今回の第 1 期試験との比較：從來我々が研究室に於て實驗し來つた裝置の規模及び内容について見るに、觸媒としては粉末狀のもの（合金觸媒の場合は例外）を使用し、これをガラス製の反應管に輕石と共に適當に充填し、この反應管を自動溫度調節器を附せる電氣爐中に裝入し以て所要の溫度に迄加熱すると云ふ方法を採用して居り、使用する原料ガスの量は

1時間 4 l を標準條件としてゐた。

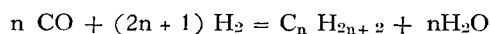
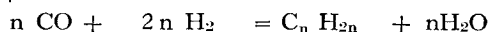
今回の第 1 期試験の内容は従来と大いに異り、使用する原料ガスの量は 1 時間 100 l であつて従来の使用量の僅か 25 倍に過ぎないのであるが、觸媒としてタブレット状に成型したものを用ひたこと、装置を全部鐵にて製作したこと、加熱法として熱油循環式を採用したことは大なる特徴である。これ等の條件を選んだのは勿論工業的に直ちに應用し得ると云ふ趣旨に外ならない。

試験装置：第 1 圖に略圖を示した。原料ガスは先づ 1 なるガスメーターにて計量した後 2

第 1 圖 試 験 装 置 説 明 圖



なる鹽化カルシウムを充せる乾燥器を通り水分を除去せられ、次に 3 なるガス豫熱器にて反應溫度附近の溫度に迄加熱される。豫熱せられた原料ガスは 4 なる反應爐に至つて反應を受け、反應生成物及び未反應のガスは反應爐を出て水冷凝縮器 5 に至る。コバルト或はニッケルを主成分とせる觸媒を使用した場合には次の如き反應式によつて



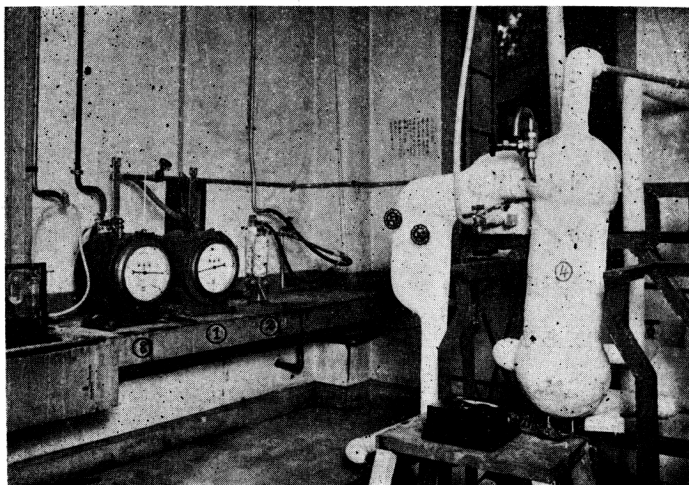
炭化水素と同時に水を生成するから、この水は合成ガソリンの中比較的沸點の高い部分（所謂燈油分）と共にこの水冷凝縮器によつて液化し第 1 次受器 6 にたまる。この水冷凝縮器では液化されなかつた輕質合成ガソリン（所謂揮發油分）並にプロパン、ブタンの如き所謂ガソール分は次の 7 なる吸着塔に於てその中に充せる粒狀活性炭によつて吸着せられる。ガス狀反應生成物並に未反應ガスはガスメーター 8 にて計量した後棄却する。

次に反應爐を加熱する油の循環方法に就いて説明するに、油（引火點の高い機械油）は貯槽 9 に貯へ、これを 10 なる循環ポンプによつて油加熱器 11 に送り此處にて所要溫度に迄加熱

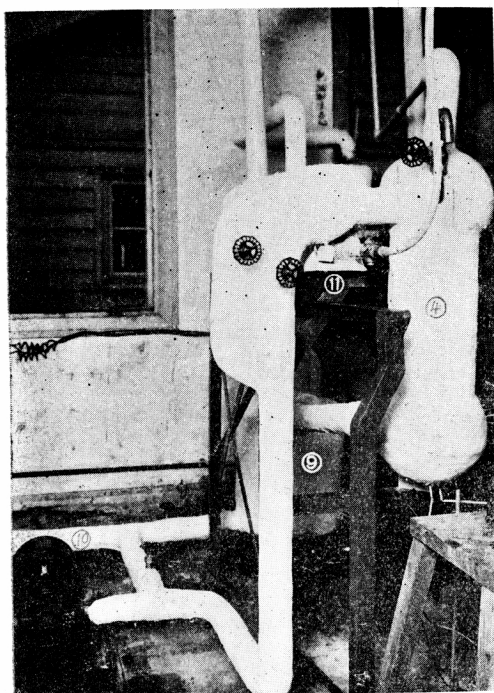
した後反應爐 4 に送る。反應爐を出た油は 12 なる受器を経て元の貯槽にもどる。本ガソリン合成反應はガス 1m^3 につき 460 Cal の熱を發生する發熱反應なる故、本法を大規模に實施する場合には勿論反應爐を常に冷却する必要を生ずるが、今回の第 1 期試験に於ては爐が小さいため爐表面等よりの熱損失の方が發生熱よりも大となり従つて絶えず油を加熱しなければならなかつた。

活性炭に吸着せられた輕質ガソリン分は、實驗終了後過熱水蒸氣によつて水蒸

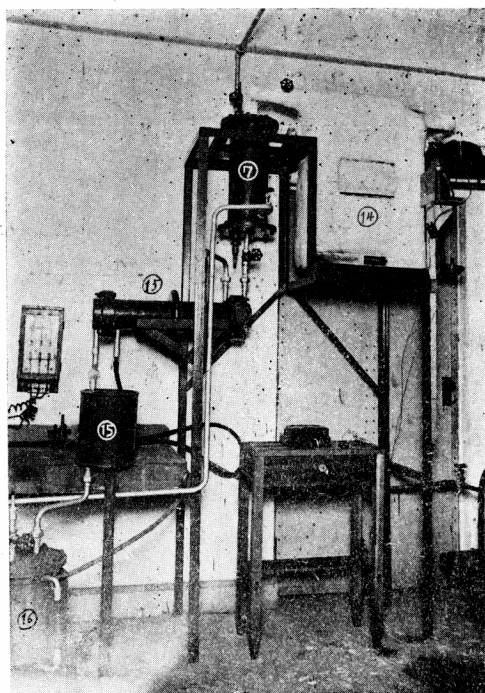
第 2 圖 試験装置の一部 (I)



第 3 圖 試験装置の一部 (I)



第 4 圖 試験装置の一部 (II)



氣蒸溜して回収する。第 1 圖に於て 13 はボイラー、14 は水蒸氣の過熱器、15 は追ひ出されたガソリン及水蒸氣の凝縮器、16 は受器である。

よる一酸化炭素と電解水素とを $\text{CO}:\text{H}_2 \cong 1:2$ の割合に混合して使用した。觸媒は $\text{Co} + 12.5\% \text{ Cu} + 2.5\% \text{ Th} + 1.25\% \text{ U} + 125\%$ 珪藻土なる組成のものを選び、沈澱法により製シタブレット状に成型した。

I. 反應爐 A (内徑 25mm) による合成試験

觸媒 737 g を觸媒室に充滿し爐の保温を充分施した後原料ガスを通じつゝ油の循環を開始し、同時に油加熱器に點火した。加熱開始後約 3 時間にして觸媒室内部の温度 200°C となり、それより約 3 時間の後ガス收縮率 71.0 % を示すに到つた。これは觸媒の還元が大體終了し合成反應が大體圓滑に行はれ始めたことを示すに外ならない故、それより測定を開始し 36 時間の連続合成試験を行つた。自動温度調節器を用ひなかつたため反應温度（觸媒室内部温度）を恒温に保つことは不可能であつたが、大體 $205 \sim 210^\circ\text{C}$ の範囲内に保持することが出来た。結果は第 1 表に示した通りである。

第 1 表 反應爐 A による合成試験結果

觸媒：タブレット觸媒 No. 7

實驗の種類	反應管材質	反應管内徑 (mm)	觸媒充填容積 (cc)	ガス流速 (l/hr)	ガス空間速度	反應温度 ($^\circ\text{C}$)	ガス收縮 (%)	水收量 (cc/m^3)	ガソリン收量 (cc/m^3)
本實驗(反應爐A)	鐵	25	1100	100	91	205~210	78.9	166	98
比較の爲に行つた小規模實驗	ガラス	20	44	4	91	210	77.0	176	110

第 1 表 (續)

實驗の種類	原料ガス組成(%)			殘留ガス成分の原料ガスに対する割合(%)						$\text{CO}:\text{H}_2$ 消費率
	CO	H_2	N_2	重炭化水素	CO_2	CO	H_2	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	N_2	
本實驗(反應爐A)	32.6	65.7	1.7	0.0	1.6	4.3	10.3	2.7	1.7	1:1.74

即ちガスの收縮率は 78.9 % に達し、水收量 $166 \text{ cc}/\text{m}^3$ 、ガソリン收量 $98 \text{ cc}/\text{m}^3$ であつた。比較の爲同一のタブレット觸媒を使用し從來實驗室に於て行つてゐた實驗條件即ち内徑 20 mm のガラス製反應管に觸媒を詰め電氣爐中にて加熱しガス流速 4 l/hr (空間速度は本實驗の場合と同一になる如く觸媒量を選んだ) にて合成試験を行つた結果は第 1 表下段に示した如くガソリン收量 $110 \text{ cc}/\text{m}^3$ に達した。この結果に比すれば反應爐 A の場合は少し劣つた結果となるが、これは恐らく反應温度が少し低過ぎた爲と活性炭に吸着せられた揮發油分の回收が不完全であつた爲とに基因するものと考へられる。何となれば同一反應爐 A を以て 12 日

間の連続合成試験を行つた場合（後述）には非常に優れた結果を示し却つて小規模試験の場合よりも多量のガソリンを生成してゐるからである。尙ガス分析結果より明かなる如く、副反応による炭酸ガス及びメタン、エタンの如きガス状パラフィン炭化水素の生成は極めて僅少であつた。

Ⅰ. 反応爐 B（内徑 35 mm）による合成試験

タブレット觸媒（No. 9）623 g を 1010 cc の觸媒室に充填し、反應爐 A の場合と同様に實驗を行つた。試験繼續時間は 30 時間。結果は第 2 表に示した。

第 2 表 反應爐 B による合成試験結果

觸媒：タブレット觸媒 No. 9

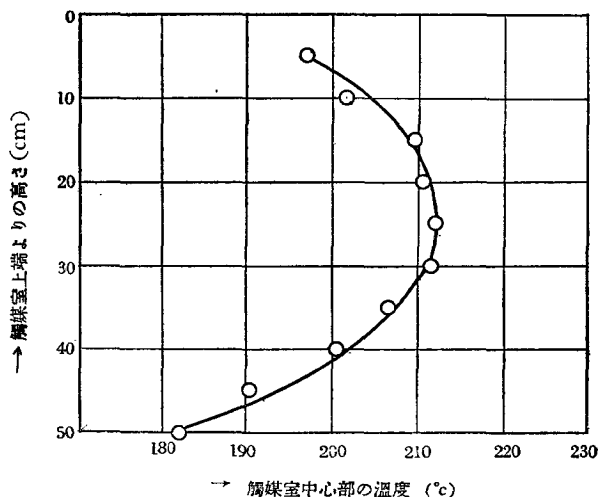
實 験 の 種 類	反應管 材 質	反應管 内徑 (mm)	觸 媒 充填容積 (cc)	ガス 流 速 (l/hr)	ガ ス 空間速度	反應溫度 (°C)	ガス 收 縮 (%)	水 收 量 (cc/m ³)	ガソリン 收 量 (cc/m ³)	ガソリン 沃素價
本實驗(反應爐 B)	鐵	35	1010	100	99	205~215	68.0	149	78	57.2
比較の爲に行つた 小 規 模 試 験	ガラス	20	40.5	4	99	210	73.0	173	101	63.0

第 2 表 (續)

實 験 の 種 類	原料ガス組成(%)			殘留ガス成分の原料ガスに對する割合(%)						CO : H ₂ 消 費 率
	CO	H ₂	N ₂	重炭化 水素	CO ₂	CO	H ₂	CnH _{2n+2}	N ₂	
本實驗(反應爐 B)	30.6	65.9	3.5	0.9	2.1	5.4	14.7	3.4	3.5	1 : 2.03

比較の爲に行つた小規模試験の結果と本實驗の結果とを較べると、前者のガソリン收量 101 cc/m³ に對し後者の場合は 78 cc/m³ であつて、大體 80 % の成績を示してゐる。但し本實驗の場合も反應爐 A の場合と同様に反應溫度並に揮發油分回収の點にて缺くところがあつたから實際には 90% 近くの成績となつてゐるのではないかと想像される。副反応による炭

第 6 圖 反應爐 B 内の溫度分布



酸ガス及メタンの生成率も僅少である。この事實は Fischer 氏等 (F. Fischer, O. Roelen u. W. Feisst: Brenn. Chem., 1932, 13, 466) が認めた事實とは全然反對であつて、同氏等は反應管内徑が 28 mm 以上になれば觸媒室の溫度が自然に上昇する結果、ガソリンは全然合成されなくなりメタン合成反應のみが起るものであると述べてゐる。然るに今回の著者等の研究によれば内徑 35 mm の反應管を使用してもメタン合成反應は大して行はれず、ガソリンの生成量も反應管内徑の小なる場合に比し餘り減少してゐない。この結果は本法の工業的實施の場合に於て大なる參考資料となるものと信ずる。

第 6 圖は反應爐 B の觸媒室中心部の溫度分布を示したもので、ガス入口より中央部に至る迄の前半部に於て大なる發熱現象を呈してゐることが認められる。最高溫度を示すのは大體中央部である。

Ⅲ. 反應爐 C (内徑 55 mm) による合成試験

タブレット觸媒 (No. 8) 709 g を觸媒室容積 1160 cc 中に充滿し、ガス流速 100 l/hr の下に前述と同様の方法にて試験を行つた。結果は第 3 表に示した如く、非常に興味ある反應經過を示した。

第 3 表 反應爐 C による合成試験に於ける反應經過及び結果

時 間 (加熱開始後)	加 熱 油 溫 度 (°C)		觸 媒 室 内 部 溫 度 (°C)	ガ ス 收 縮 (%)
	入 口	出 口		
2時20分	201.5	201.0	195.0	18.4
2時40分	204.5	204.5	307.0	61.1
2時53分	—	—	342.5	—
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
10時 0分	170.0	170.0	164.0	4.2
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
14時20分	186.5	186.5	186.0	11.3
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
22時20分	210.5	209.5	216.0	66.7
22時40分	204.5	204.5	266.0	72.3
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
30時 0分	203.5	203.0	210.0	46.8
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
32時20分	202.5	202.0	209.0	44.2

平均ガス收縮率：33.8%

ガソリン收量：40 cc/m³

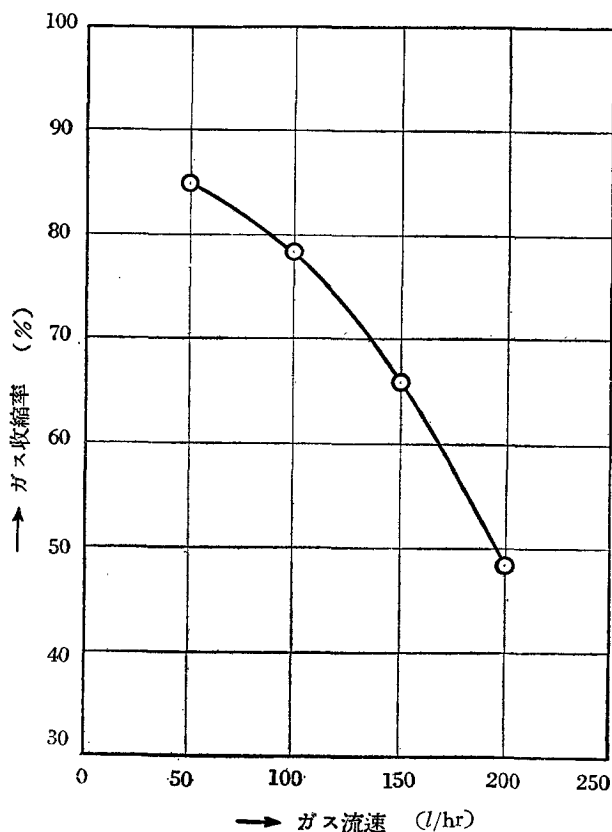
即ち循環油の加熱を開始してより 2 時間 20 分を経た時油の温度は入口に於て 201.5°C となつたが、その際觸媒室の温度は 195.0°C であつたので、引續き徐々に油の温度を上げて行つた所、加熱油温度 204.5°C となつた時 觸媒室の温度は突如急激に上昇をはじめ見る見る内に 300°C を突破した。そこで直ちに油の加熱を休止したが觸媒室の温度は急騰するのみで遂に最高 342.5°C に達した。斯る現象は反應管内径が大に過ぐる爲反應管中心部附近にて發生した反應熱が管の外部を流れる循環油に迄傳達され難くなり、その結果管の中心部にて反應熱が漸次蓄積し遂に上記の如き現象を呈するに至つたものと解せらる。又第 3 表の 10 時 0 分及び 14 時 20 分の時の結果を觀れば加熱油の温度が 170°C , 186.5°C の如き低温では反應が殆ど生起しないことを知る。22 時 20 分の場合は再び加熱油の温度が上昇して 210.5°C (入口) となり觸媒室内温度 216.0°C を示すに至つたので直ちに油の加熱を停止したがやはり觸媒の温度は漸次上昇し 22 時 40 分には 266.0°C となつた。斯の如く内径の過大なる反應管を使用すれば觸媒の温度を適當に保持することが殆ど不可能となる。従つて斯る内径の大なる反應管は實用にならないものと斷定出来る。

第 7 圖 ガス流速の影響

加熱開始後 32 時間 20 分にて試験を止めたが、2 時間 20 分の時より 32 時間 20 分迄 30 時間の間に於ける平均のガス收縮率は 33.8%, ガソリン收量 40 cc/m^3 となつた。斯く意外に多量のガソリンを生成した原因は、反應管壁附近に在る觸媒がガソリン合成に關與したためであらうと想像される。即ち反應管壁附近の觸媒は大體外側を流れてゐる循環油の温度に近い温度を有つてゐるものと考えられるからである。

Ⅲ. ガス 流 速 の 影 響

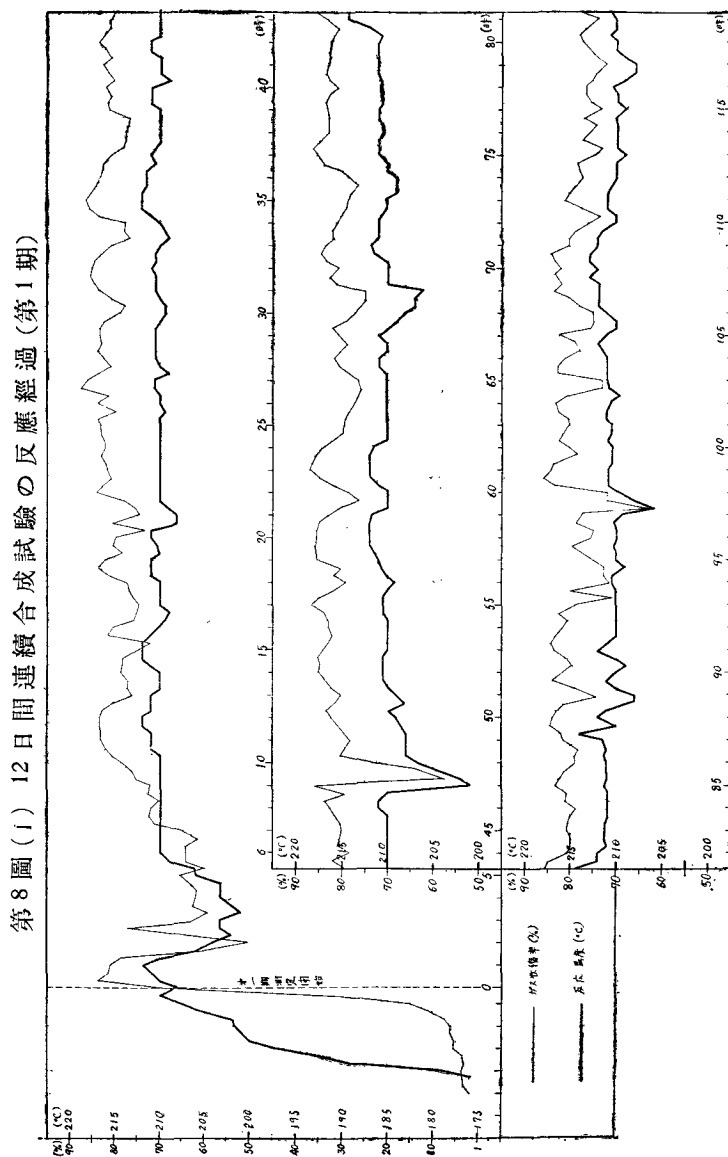
最適ガス流速を知る目的を以て、ガス流速の影響を簡単に實驗して見た。第 I 章に述べた反應爐 A



による合成試験を終つた後、同一反應爐、同一觸媒を用ひてガス流速を 50, 100, 150, 200 l/hr に變化して夫々 5~6 時間づゝ合成を行ひ、その際のガス收縮率を測定した。結果は第 7 圖に示した如く、ガス流速の大となる程ガス收縮率は低下した。本合成反應を有利に行ふ爲には大體 75 % 以上のガス收縮率をあらはす如き條件を選ぶことが必要であるから、ガス流速としては 110~120 l/hr 以上は不可であることが判る。従つて 100 l/hr のガスを處理する目的を以て反應爐を設計した我々の計算は大體正鵠を得てゐたわけである。

V. 反應爐 A による 12 日間の連續合成試験

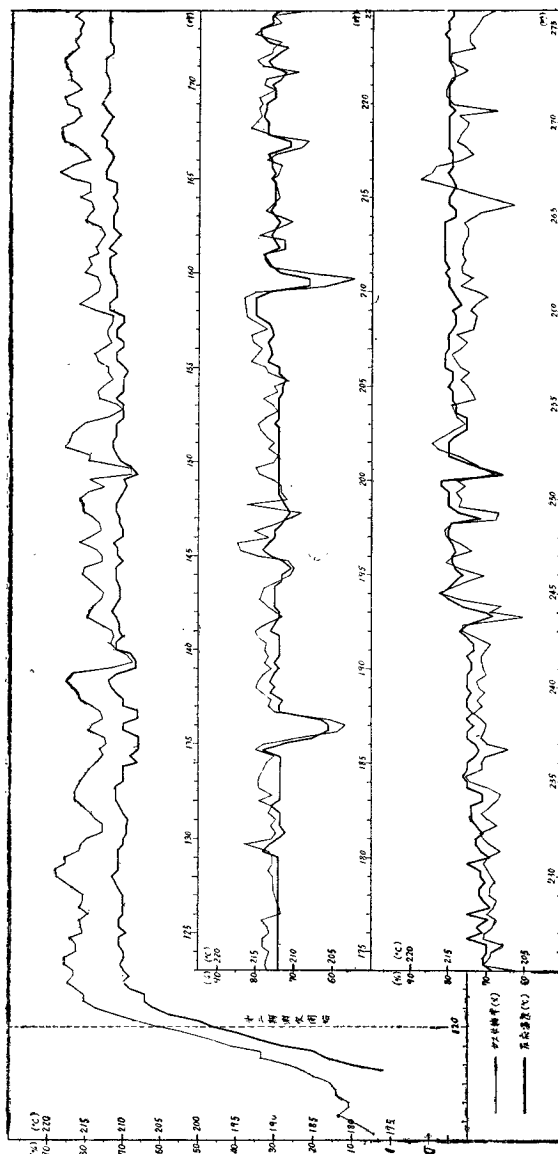
以上の研究により、3 種の反應爐の中では A が最も適當なものであるとの結論を得たので、該 A 反應爐を使用して長期の連續合成を実施し觸媒活性の減退の程度其他を試験することにした。タブレット觸媒 (No. 11) 587 g を使用し従前と同様に實驗した。加熱油の温度が 200°C に達してより約 2 時間半にしてガス收縮率 70.6 % となり觸媒の還元が大體終了したことを知つたのでそれより測定を開始し 276 時間 (11 日半) 繼續運轉した。但し活性炭室の容積が 1 週間の連續合成に充分な程度に設計してあつた爲 12 日間の連續合成を行ふには途中で一度合成を中



止して活性炭に吸着されてゐる揮發油分を回收除去する必要があつた。従つて試験は第1期及第2期の2期に分割された。

反應の経過を示すと第4表の通りで、5日間は反應溫度を210°Cに保持してもガス收縮率は常に75%以上を示したが、6日目よりはガス收縮を75%以上に保つためには溫度を漸次上昇せしめる必要があつた。第8圖は反應経過の詳細を圖示したもので20分間毎の反應溫度及びガス收縮率の測定結果を表してゐる。この圖を見れば反應溫度の僅かの相違がガス收縮率に大なる影響を與へるものであることが判ると思ふ。反應溫度曲線とガス收縮率曲線とは大體に於て平行するものであるが、所々平行關係の成立してゐない個所のあるのはガス流速の變動が影響したためである。

第8圖(Ⅱ) 12日間連續合成試驗の反應経過(第2期)



第4表 反應爐 A による 12 日間の連續合成試験に於ける反應経過

期	日 時	加 熱 油 溫 度 (°C)		觸 媒 室 内 部 溫 度 (°C)	ガ ス 收 縮 (%)
		入 口	出 口		
第 一 期	第 1 日 始	210.5	210.0	210	83.8
	第 1 日 終	208.0	207.0	〃	82.2
	第 2 日 終	207.0	206.0	〃	79.6
	第 3 日 終	206.0	206.0	〃	80.2
	第 4 日 終	206.0	206.0	〃	75.9
	第 5 日 終	206.0	206.0	〃	77.5

第 二 期	第6日終	208.0	208.0	211	80.9
	第7日終	207.0	207.0	212	78.6
	第8日終	209.0	209.0	212.5	80.1
	第9日終	208.0	208.0	213	75.6
	第10日終	211.0	210.5	215	76.9
	第11日終	212.5	211.5	215.5	75.1
	第12日終	210.5	210.0	214.5	71.3

第5表 反応爐 A による 12 日間の連続合成試験結果

觸媒：タブレット觸媒 No. 11

實驗の種類	反應管 材 質	反應管 内 徑 (mm)	觸媒充 填容積 (cc)	ガス 流速 (l/hr)	ガス空 間速度	反應溫度 (°C)	合成時 間 (時)	ガス 收縮 (%)	水 收量 (cc/m)	ガソリン 收 量 (cc/m ³)	ガソリン 沃 素 價
本實驗(反應爐 A)	鐵	25	1100	98.5	90	210~215	276	77.8	194	135 ^(第1期134) 135 ^(第2期135)	84.7
比較の爲に行つた小規模試験	ガラス	20	44	3.9	89	210	20	79.6	191	115	60.0
				4.0	91	215	20	77.8	184	110	82.0

第5表に試験結果を纏めて示した。12 日間 276 時間の平均ガス收縮率は 77.8% でガソリン收量 135 cc/m³ なる好結果を得た。比較の爲に行つた小規模試験の結果(第5表下段)と比較すると、小規模試験では同一觸媒を用ひ同一ガス空間速度で試験してもガソリン收量は 115 cc/m³ に過ぎない。即ち鐵製の大規模装置を使用した方が優れてゐることになる。この原因は恐らく小規模試験に於てはガソリンの回収の際等に起る loss が大きいことに在るのであらうと思はれる。尙第1期及第2期に於けるガソリン收量は夫々 134 cc/m³ 及 135 cc/m³ であつて、却つて第2期の方が好結果となつてゐる。これは反應溫度の關係もあると思ふが、12 日間の連続合成によつても觸媒活性は殆ど低下してゐないことが窺はれる(但し 12 日後には反應溫度を 5°C 高める必要があつた)。斯の如く我々の製造せる觸媒の活性は非常に優秀なものであると考へられるから、今後1ヶ月餘は何等の再生處理を施すことなくよく使用に耐へるものと想像される。

試験實施中適當な時期を選んで3回ガス試料の採取を行つたが、その分析結果は第6表に示せる如く採取時が晚い程即ち反應溫度が高い程メタンの生成は大となつた。斯る事實は著者等の一人(常岡)が從來の研究によつて屢々認めたところである。然し該メタンの生成率は原料ガスに對し最高 3.6% に過ぎず、又炭酸ガスの生成も 2% 前後であつて副反應が大して起つてゐないことを證してゐる。

第 6 表 12 日間連続合成試験に於ける反応ガス分析結果

$$\text{原料ガス組成} \begin{cases} \text{CO} & 31.5 \% \\ \text{H}_2 & 66.3 \% \\ \text{N}_2 & 2.2 \% \end{cases}$$

反応ガス採取時 (合成開始後)	ガス採取時に於ける		反応ガス成分の原料ガスに対する割合 (%)						CO : H ₂ 消費率
	反応温度 (°C)	ガス収縮 (%)	重炭化 水 素	CO ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂	
41時40分	210.0	81.6	0.1	2.3	3.7	8.6	1.6	2.2	1 : 2.08
119時40分	210.5	76.1	0.3	1.2	5.6	12.2	2.5	2.2	1 : 2.09
276時0 分	214.5	68.0	0.8	2.0	7.2	16.3	3.6	2.2	1 : 2.06

第 1 期及び第 2 期に於ける燈油分並に揮發油分の生成率を示すと第 7 表の通りであつて、燈油分對揮發油分の比は大體 6 : 4 であつた。水冷凝縮器に使用した水道水の温度は測定しなかつたが、その時の室温から考へて大體の見當がつくと思ひ室温も第 7 表中に掲げて置いた。

第 7 表 12 日間連続合成試験によつて得たるガソリンに關する諸數値

原料ガス處理量 : 27.18 m³

ガソリン實收量 : 3660 cc

	燈油分 收 率 (%)	揮發油分 收 率 (%)	室 温 (°C)	燈油分 沃素價	揮發油分 沃素價	ガソリン沃素價 (燈油分+揮發油 分の平均値)	ガソリン 收 量 (cc/m ³)
第 1 期 (反應温度210°C)	59	41	24.0	33.2	135.0	75.0	134
第 2 期 (反應温度211~215°C)	57	43	22.0	39.7	162.0	92.2	135

ガソリンの沃素價は第 1 期の時よりも第 2 期の方が大なる値を示してゐるが、これは第 2 期の方が反應温度が高かつたのであるから當然の結果である。燈油分と揮發油分の沃素價を比較すれば、揮發油分の方が遙に大きな數値を示してゐる。これも從來著者等の一人（常岡）が認めた事實と一致する。

尙ここに注目すべきは、この第 1 期及び第 2 期に得られたガソリンの沃素價が小規模試験で得られたガソリンのそれに比して大きいことであつて、これは最近著者等の一人（常岡）が西尾醇氏との共同研究 (Sc. Pap. I. P. C. R., 1937, 34, 83) によつて確めた結果と一致する。即ちガス空間速度は同一でも装置の規模が大となる程（即ちガス處理量が大となる程）合成ガソリンの不飽和度は大となるのである。

總 括

以上の第1期試験によつて得られた結果を總括すれば次の如くである：

- (1) 鐵製装置によつて何等支障なくガソリン合成反應を實施し得ることを確めた。
- (2) 適當なる反應爐の設計により良好なる收量を以てガソリンを合成することに成功した。
- (3) 優れた活性を有するタブレット觸媒の製造に成功した。12 日間の連續合成によつても觸媒活性の低下は極めて僅少であつた。
- (4) 反應管としては最高 35 mm 内徑のものが使用し得ることを確めた。35 mm 内徑のものを使用しても Fischer 氏等の認めた様なメタン合成反應への轉移は殆ど起らなかつた。
- (5) タブレット狀 Co-Cu-Th-U-珪藻土觸媒を用ひて12 日間(276 時間)の連續合成試験を行ひ、 27.18m^3 のガスを處理して 3660 cc のガソリンを收得した。即ちガソリン收得率 135 cc/m^3 となり、實驗室に於ける小規模試験よりも優れた成績を示した。

附記：本研究に於て装置の設計は主として兄玉及び藤田がこれを擔當し、觸媒の製造並に合成試験は主として常岡が行つた。

終に臨み本研究實施に際し御助力下さつた下村孝次、平尾説市、村田義夫、小出公、山本貢、中田勉、湯淺幸雄、白石博其他諸氏に厚く御禮申し上げる。

尙住友本社及び住友化學工業株式會社から財政上其他多大の援助を得た、特に記して感謝の意を表す。

(昭和 12年 12月)